

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kiefer-
krankheiten der Universität Marburg

Direktor: Prof. Dr. med. et Dr. med. dent. H. Heuser

**Untersuchungen über
Veränderungen der Schmelzlöslichkeit
von mit Natriumfluorid behandelten Zähnen
durch deren Lagerung im feuchten Milieu**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnheilkunde
der hohen Medizinischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Heide Krüner
aus Kamen

Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kiefer-
krankheiten der Universität Marburg

Direktor: Prof. Dr. med. et Dr. med. dent. H. Heuser

**Untersuchungen über
Veränderungen der Schmelzlöslichkeit
von mit Natriumfluorid behandelten Zähnen
durch deren Lagerung im feuchten Milieu**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnheilkunde
der hohen Medizinischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Heide Krüner

aus Kamen


Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Angenommen von der Medizinischen Fakultät
der Universität Marburg am 28.5.1968
gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Dekan: Prof. Dr.med.R.Siegert

Referent: Prof. Dr.med.et med.dent.habil.Heuser

Correferent: Prof.Dr.med.W.Schmid



I n h a l t :

		<u>Seite</u>
A	Einleitung: Das chemische Element Fluor im Blickwinkel seiner Bedeu- tung für die Zahnheilkunde	4
B	Hauptteil: Untersuchungen über Verände- rungen der Schmelzlöslichkeit von mit Natriumfluorid behan- delten Zähnen durch deren La- gerung im feuchten Milieu	7
	1. Wirkungsmechanismus der Fluoridierung des Zahnschmelzes	
	2. Problemstellung der Arbeit	10
	3. Die Untersuchungsmethode	13
	a) Die Behandlung der Zähne	13
	b) Die quantitative Phosphatbestimmung	16
	c) Die statistische Auswertung der Ver- suchsergebnisse	18
	4. Die Untersuchungsergebnisse - Tabellen und Diagramme	20
	5. Diskussion der Untersuchungsergebnisse	30
	6. Zusammenfassung	32
C	Anhang	34

A Einleitung: Das chemische Element Fluor im Blickwinkel
seiner Bedeutung für die Zahnheilkunde

1929 beobachtete M c K a y, daß in den endemischen Gebieten der Dentalfluorose nicht nur die "mottled teeth" vorkommen, sondern daß außerdem dort die Zahnkaries weit weniger häufig ist als in Gebieten mit fluorarmem Wasser. Eine ausreichende Fluorzufuhr ist für den menschlichen Organismus, besonders für Entwicklung und Erhaltung gesunder Zähne, von Vorteil. Seit Ende des zweiten Weltkrieges wird daher Fluorid vor allem in den USA in der Kariesprophylaxe angewendet. Heute gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten: die Allgemeinbehandlung durch Trinkwasser, Tabletten oder Nahrungsmittel mit Fluorzusatz und die örtliche Behandlung mit Fluoridlösungen oder Zahnpasten und Mundwässern.

Die wirksamste Methode der Allgemeinbehandlung mit Fluor ist die Trinkwasserfluoridierung. Es hat sich herausgestellt, daß ein Gehalt von etwa einem Milligramm Fluor pro Liter Trinkwasser der optimale Wert ist, bei dem eine deutliche Karieshemmung auftritt, ohne daß Nebenwirkungen zu befürchten sind (D e a n u.a.). Die größte Verbreitung hat die Trinkwasserfluoridierung in den Vereinigten Staaten gefunden. In Europa steckt sie in den Anfängen und betrifft jeweils nur einen kleinen Teil der Bevölkerung. H e u s e r und Mitarbeiter zeigten durch Untersuchungen in Kassel, daß auch in Deutschland durch eine Trinkwasserfluoridierung die Karies eingedämmt werden kann.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, die einer Einführung entgegenstehen, werden verschiedene Versuche unternommen, dem Organismus in anderer Weise genügend Fluor zuzuführen. W e s p i schlägt einen Fluorzusatz zum Speisesalz oder zum Brot vor, Z i e g l e r und M c K e e Fluorzusatz zur Trinkmilch. Bei diesen Arten des Fluorangebots wirkt

sich besonders das Dosierungsproblem hinderlich aus. Eine genaue und dem Lebensalter angepaßte Dosierung schien zunächst durch Verabreichung fluorhaltiger Tabletten möglich zu sein. Ein Nachteil der Fluorzufuhr in Tablettenform liegt darin, daß die Tabletten von den Patienten meistens nicht regelmäßig und nicht über genügend lange Zeit eingenommen werden. In einem Großversuch in Marburger Schulen während dreier Jahre konnten H e u s e r, K e s s l e r und E b b i n g h a u s eine Kariesreduktion von etwa einem Drittel feststellen.

Wie bei der Trinkwasserfluoridierung erfolgten die ersten Versuche einer örtlichen Fluoranwendung in den Vereinigten Staaten. Heute besteht auf diesem Gebiet eine umfangreiche internationale Literatur. Es gibt zwei Möglichkeiten: Zahnpasten und Mundwasser mit Fluorzusatz erlauben eine Anwendung durch den Patienten selbst in der täglichen Mundpflege, konzentriertere Fluoridlösungen werden in zahnärztlicher Behandlung zur Pinselung der Zähne verwendet.

Klinische Untersuchungen mit fluorhaltigen Zahnpasten geben widersprechende Aussagen (W i n k l e r und Mitarbeiter, M a r t h a l e r u.a.). Dem Gebrauch verdünnter Fluoridlösungen als Mundwasser begegnen ältere Autoren mit Skepsis (K n a p p w o s t, B e c k), erst in letzter Zeit berichtet T o r e l l über sehr gute klinische Erfolge aus der Schulzahnpflege in Schweden.

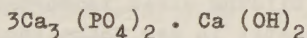
1942-44 führten A r m s t r o n g, B i b b y und K n u t s o n die ersten Touchierungsversuche durch, S c h ü t z m a n n s k y sowie H e u s e r und K e s s l e r waren die ersten in Deutschland. Die klinischen Untersuchungen von Marburg aus dem Jahre 1952 ergaben einen Kariesrückgang von rund vierzig Prozent. Bei diesen Versuchen wurde eine zweiprozentige Natriumfluoridlösung zur Zahnpinselung benutzt. Als weitere Touchierungslösung hat sich die achtprozentige Zinn-II-

fluoridlösung durchgesetzt. Sie wird besonders von den amerikanischen Autoren bevorzugt. G i s h , H o w e l l und M u h l e r touchierten viermal innerhalb kurzer Zeit mit Natriumfluoridlösung und wiederholten diese Behandlung nach drei Jahren. Zinnfluorid wurde nur einmal appliziert und die Behandlung jedes Jahr wiederholt. Dabei zeigte sich ein signifikanter Unterschied zugunsten der Zinn-II-fluoridlösung. Den positiven Ergebnissen mit dem Zinnfluorid widerspricht jedoch eine neuere Arbeit von T o r e l l, der nach einmaliger Touchierung damit keine signifikante Kariesreduktion feststellen konnte. K n a p p w o s t empfiehlt die Verwendung von Magnesiumfluosilikat bei anschließender Applikation von Kalziumhydroxyd. In-vitro-Versuche, die M ü h l e m a n n und Mitarbeiter mit verschiedenen organischen Substanzen durchführten, zeigten eine gute Löslichkeitsreduktion ihrer Schmelzpräparate und versprechen damit eine bessere Kariesschutzwirkung als die bisherigen anorganischen Substanzen. Eine deutliche Überlegenheit den wässrigen Fluoridlösungen gegenüber zeigt in Laboratoriums- und Tierversuchen der fluorhaltige Kunststofflack von H.F.M. S c h m i d t . Die klinischen Untersuchungen damit sind noch nicht abgeschlossen.

B Hauptteil: Untersuchungen über Veränderungen der Schmelzlöslichkeit von mit Natriumfluorid behandelten Zähnen durch deren Lagerung im feuchten Milieu

1. Wirkungsmechanismus der Fluoridierung des Zahnschmelzes

Die mineralischen Bestandteile des Zahnschmelzes bestehen im wesentlichen aus Hydroxylapatit. Diesem kommt die folgende chemische Formel zu:



Apatite sind Komplexverbindungen, die ein hexagonales Kristallgitter besitzen, in dessen Maschen negative Reste wie die Anionen OH^- und F^- relativ locker gebunden sind (L e u t h a r d). Im Apatit des normalen Zahns besteht schon ein sehr kleiner Anteil aus Fluorapatit (R a t h j e, J e n k i n s u.a.). Der weitaus größte Teil ist Hydroxylapatit (K n a p p w o s t). Darüber hinaus enthält der Schmelz noch Karbonat, Fluorid, Magnesium und andere anorganische Bestandteile in geringer Menge. Das anorganische Material wird durch eine organische Matrix "verkittet", die nur etwa 2-3% der Gesamtmenge des Schmelzes ausmacht (W a n n e n m a c h e r).

Von besonderer Bedeutung für die Kariesresistenz des Schmelzes ist sein Gehalt an Fluor. Ziel einer Fluoridierung des Schmelzes ist es, den Fluorapatitanteil zu vergrößern oder das Fluor auf andere Weise im Schmelz zu binden, denn dadurch werden seine Säurelöslichkeit und Kariesanfälligkeit herabgesetzt.

Es lassen sich vier Erklärungen für die Wirkungsweise von Fluorid im Schmelz anführen, die einander nicht ausschließen:

1. eine endogene Wirkung auf den Schmelzaufbau während der Zahnentwicklung,
2. eine die Säurelöslichkeit vermindernde Wirkung nach dem Durchbruch der Zähne,
3. eine die reparatorischen Vorgänge begünstigende Wirkung,
4. eine endogene Wirkung auf die Speichelsekretion.

Während der Zahnentwicklung peroral zugeführtes Fluorid wirkt direkt durch Bildung eines isomorphen Gemisches von Hydroxyl-Fluorapatit in der Schmelzsubstanz. Bei Verbrauch von fluorhaltigem Trinkwasser (1 mg/l) kann der Fluoreinbau soweit gehen, daß ein Fluorgehalt von 0,15% in der Zahnasche vorkommt, entsprechend einem Ersatz von 4% im Hydroxylapatit (K n a p p w o s t).

R a t h j e zeigt in seinen grundlegenden chemischen Versuchen, daß reiner Fluorapatit bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist. Nur reiner Hydroxylapatit und das isomorphe Gemisch von Hydroxyl- und Fluorapatit mit höchstens 70% Fluorapatitanteil sind beständig. Er stellt weiter fest, daß bereits durch einen geringen Gehalt an Fluorapatit die Löslichkeit der Gemische gegenüber reinem Hydroxylapatit stark vermindert wird. Bei höherem Fluorapatitanteil fällt die weitere Löslichkeitsreduktion nicht mehr so stark ins Gewicht. R a t h j e meint, die starke Löslichkeitserniedrigung schon durch geringen Fluorapatitanteil an den Gemischen mache die Tatsache erklärlich, daß ständige Einwirkung von fluorhaltigem Trinkwasser bei Kindern kariesvermindernd wirkt.

Auch nach dem Durchbruch der Zähne hat der Schmelz die Neigung, Fluor-Ionen aufzunehmen. Auf diese Weise werden die äußeren Schmelzschichten z.B. durch den Kontakt mit fluorhaltigem Trinkwasser günstig beeinflusst. Vor allem gibt diese Eigenschaft des Schmelzes, nachträglich Fluo -

rid aufzunehmen, die Möglichkeit, durch örtliche Behandlung mit fluoridhaltigen Touchierungsmitteln, Zahnpasten und Mundwässern, Kariesprophylaxe zu betreiben.

Die Einwirkung von Fluorionen auf durchgebrochene Zähne hat nicht nur eine Verminderung der Säurelöslichkeit zur Folge, sie begünstigt auch die reparatorischen Vorgänge am Zahnschmelz (K n a p p w o s t, H e u s e r u. a.). So stellten H e u s e r und W i e g e l m a n n den günstigen Einfluß einer Fluorbehandlung auf Reparationsvorgänge (Deckschichtenbildung) an der Zahnhartsubstanz in vergleichenden reliefmikroskopischen Untersuchungen fest. Als Methode der Fluorapplikation wählten die Autoren das Touchieren mit Cervin-Reogan-Lösungen (MgSiF_6 , anschließend Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dabei kommen sie zu dem Ergebnis, daß vor allem in kariesanfälligen Gebissen die Reparationsleistung des Speichels durch Fluorbehandlung erheblich verbessert werden kann.

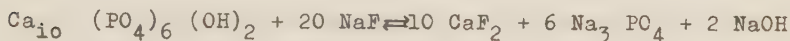
Schließlich wird als weitere Möglichkeit einer karieshemmenden Wirkung auch ein Einfluß auf die Speichelqualität diskutiert. So vermutet K n a p p w o s t von peroralen Fluorgaben eine Herabsetzung der Speichelviskosität und Anregung der Speichelsekretion und damit Verbesserung der Bedingungen für eine Deckschichtenbildung. Zum Nachweis bestimmt er im Tierversuch mit radioaktivem Phosphat direkt Relativwerte für die Deckschicht, die sich auf der Schmelzoberfläche aus dem Speichel niederschlägt. Er stellt fest, daß durch peroral verabreichtes Fluor eine Erhöhung der Deckschichtenbildungsgeschwindigkeit unverkennbar ist.

2. Problemstellung der Arbeit

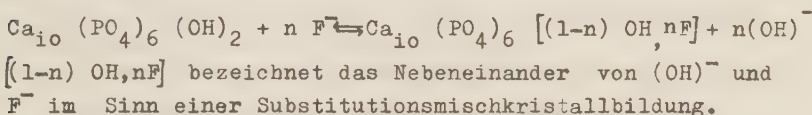
Bei der Einwirkung von Fluorionen auf den Schmelz durchgebrochener Zähne spielen sich wahrscheinlich verschiedene Reaktionen ab. Zunächst kann vor allem bei höheren Fluoridkonzentrationen und niederen P_H -Werten die Bildung von Kalziumfluorid als gesichert gelten (Fischer, Ring, Mühler, Perdok u.a.). Nach Trautz und Mitarbeitern werden vor allem Karbonat und sekundäres Phosphat durch Fluorid ersetzt. Die Entstehung größerer Mengen von Hydroxylapatit ist bis heute jedoch nicht gesichert. Die Frage, ob bei lokaler Fluorapplikation Fluorionen in das Apatitkristallgitter eingebaut werden, wurde von verschiedenen Forschern mit Hilfe der Röntgenoptik untersucht. Fischer, Ring, Mühler kommen zu dem Ergebnis, daß kein Fluorapatit entstehe, jedenfalls nicht in der Menge, die mit ihrer Methodik erfaßbar sei, ob kleinere Mengen entstehen, wollen sie nicht entscheiden. Ein Teil der Hydroxylapatitstruktur werde durch eine Kalziumfluoridstruktur ersetzt. Perdok kann zwar ebenfalls keine Fluorapatitbildung an fluoridiertem Schmelz nachweisen, wie sie sichtbar gemacht werden kann an synthetischem Hydroxylapatit nach Einwirkung einer sauren Fluoridlösung. Trotzdem glaubt er, daß im Schmelz Hydroxylapatit in Fluorapatit umgewandelt wird. Die Gitterkontraktion im Kristall bleibe aber aus wegen der Anwesenheit des Schmelzproteins. Durch Fluorid werde die Bindung zwischen den organischen und anorganischen Schmelzbestandteilen besonders gefestigt. Beweise für die Hypothese konnten bisher nicht erbracht werden. Bock und Lindemann wollen dagegen das Entstehen von Fluorapatitstrukturen einwandfrei festgestellt haben. Auch nach Ansicht Knappwosts ist das Endprodukt der Fluoridierung, das die karisprophylaktische Wirkung bedingt,

der Fluorapatit. Dieser vermag sich aber nur langsam zu bilden. Bei Behandlung der Schmelzoberfläche mit höher konzentrierten Fluoridlösungen, wie sie bei kariesprophylaktischen Touchierungen benutzt werden - z.B. 1-2 - prozentige Natriumfluoridlösung -, entsteht zunächst Kalziumfluorid (K n a p p w o s t).

Formelgleichung:



Das Kalziumfluorid liegt als feinkristalline Substanz auf der Schmelzoberfläche. K n a p p w o s t bezeichnet es als Imprägnierungssubstanz. Dieses Kalziumfluorid soll dann allmählich die Fluoridierung des Hydroxylapatits zu Fluorapatit herbeiführen nach der Reaktionsgleichung:



Nach K n a p p w o s t und den anderen Autoren ist damit zu rechnen, daß das zunächst vorwiegend als Kalziumfluorid gebundene Fluorid später weiterreagiert und sich daraus möglicherweise andere Schmelzlöslichkeitsbedingungen ergeben. Dabei ist von Wichtigkeit, daß das Fluorid nicht etwa nur auf der Zahnoberfläche gebunden wird, sondern daß auch Fluorionen in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit und dem P_H -Wert vor allem entlang kariesanfälliger Strukturen mehr oder weniger tief in den Schmelz einzudringen vermögen, wie H.F.M. S c h m i d t mit dem Ätz-Färbeverfahren histochemisch zeigen konnte. Es muß auch damit gerechnet werden, daß geringe Mengen von Fluorionen, die etwas tiefer eingedrungen sind, durch nachträgliche Bildung von Fluorapatit auch in tieferen Schichten eine gesteigerte Säureresistenz ergeben. Außerdem könnten nachträglich Fluorionen von oberflächennahen

Schichten in etwas tiefere eindringen.

Es war der Zweck dieser Arbeit, festzustellen, ob und in welcher Weise in der Zeit nach Einwirkung höher konzentrierter Fluoridlösungen die Schmelzlöslichkeit verändert wird.

3. Die Untersuchungsmethode

Die geeignetste Methode zur Untersuchung des dargelegten Problems schien uns eine verschieden lange Lagerung fluoridierter Schmelzpräparate im feuchten Milieu mit daran anschließender Bestimmung der Säurelöslichkeit des Schmelzes zu sein.

Zur Feststellung der Säurelöslichkeit des Schmelzes werden verschiedene Verfahren benutzt.

H e u s e r und W i e g e l m a n n bestimmten die Schmelzlöslichkeit, indem sie die Zeiten verglichen, die Würfel gleicher Kantenlänge aus unfluoridierter und fluoridierter Schmelzsubstanz zu ihrer Auflösung in Salpetersäure benötigten.

Zur Feststellung der Säurelöslichkeit des Schmelzes werden von verschiedenen Autoren

(M ü h l e m a n n, M u h l e r u.a.) auch chemisch analytische Kalzium- und Phosphatbestimmungsmethoden herangezogen.

Wir ermittelten in Anlehnung an frühere Versuche von H.F.M. S c h m i d t bei jedem Zahn die Schmelzlöslichkeit durch quantitative Bestimmung der Phosphatmenge, die durch Ätzung mit Milchsäure unter konstanten Bedingungen in Lösung gegangen war. Um die Löslichkeit des Schmelzes in verschiedener Tiefe zu erfassen, führten wir bei jedem Zahn mehrere Löslichkeitsteste durch.

a) Die Behandlung der Zähne

Für unsere Versuche verwendeten wir die labialen Schmelzflächen extrahierter, kariesfreier Zähne, meist oberer Frontzähne. Vor ihrer Verwendung zu unseren Versuchen wurden alle Zähne kürzere Zeit in einem Gefäß mit vierprozentiger Formalinlösung gesammelt.

Wir trachteten bei der Fluorbehandlung der Zähne danach, den klinischen Verhältnissen bei der Touchierung der Zähne in der Mundhöhle nahezukommen: Dabei diene uns ein von J o r d a n beschriebenes Verfahren als Anleitung. Wir reinigten die Zähne zuerst mit rotierenden, von der Bohrmaschine angetriebenen Zahnreinigungsbürstchen und einem Brei aus Bimssteinpulver und Wasser. Dann spülten wir die Zähne gründlich mit Wasser ab. Anschließend trennten wir mit einer Schleifscheibe die zu untersuchenden Schmelzflächen im Dentin von dem übrigen Zahn.

Zum Fluoridieren des Schmelzes legten wir jeweils zwölf Zahnpräparate in zehn Milliliter einer zweiprozentigen Natriumfluoridlösung bei einer Temperatur von 37°C und bewegten sie regelmäßig. Die Natriumfluoridlösung wurde hergestellt, indem zwei Gramm Reinsubstanz der Firma M e r c k in 100 ml aqua dest. gelöst wurden. Anschließend spülten wir die Präparate fünf Minuten lang unter fließendem Wasser ab.

Die Lagerung erfolgte in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C im Brutschrank. Zur Bereitung der physiologischen Kochsalzlösung benutzten wir analysenreines Natriumchlorid. Jeweils vier Präparate wurden in einem Milliliter Kochsalzlösung in einem Reagenzgefäß aus Polyäthylen gelagert. Das Gefäß ließ sich mit einem Gummistopfen fest verschließen. Eine Serie von Präparaten wurde 33 Tage lang bei 37°C , eine zweite 150 Tage lang bei 37°C und eine Serie 35 Tage lang bei 60°C gelagert. Die höhere Temperatur von 60°C wählten wir bei der letzten Versuchsreihe, um ablaufende chemische Prozesse zu beschleunigen.

Als Kontroll- und Bezugspräparate dienten uns eine Serie unfluoridierter, nur auf oben beschriebene Weise gesäubelter Präparate und eine Serie fluoridierter, aber ungelagerter Zähne.

Es war nötig, die Schmelzflächen, deren Löslichkeit untersucht werden sollte, annähernd gleich groß zu machen, um die Ergebnisse der Phosphatbestimmung untereinander vergleichen zu können. Wir drückten deshalb den Schmelzflächen ein dünnes, rundes Gummiplättchen von etwa vier Millimetern Durchmesser auf, während wir rundherum das ganze Präparat mit Wachs bedeckten, Nachdem das Wachs kalt geworden war, ließ sich das Plättchen leicht entfernen. Dieser Wachsüberzug wurde nach der Fluorbehandlung bzw. nach der Lagerung aufgetragen.

Um eine Verwechslung zu vermeiden und um sie besser handhaben zu können, befestigten wir die Präparate an einem Draht aus nichtrostendem Stahl, dessen anderes Ende zu einer Zahlenfigur gebogen war.

An diesem Draht tauchten wir die Präparate in einen kleinen, ebenfalls nummerierten Meßkolben, der genau 10 ml einer 0,45-prozentigen Milchsäure enthielt. In der Milchsäure bewegten wir die Präparate zwei Minuten lang gleichmäßig, kontrolliert durch eine Stoppuhr. Während dieser Zeit hielten wir die Temperatur auf $22 \pm 1/2^{\circ}$ C. Je nach Vorbehandlung ging dabei eine unterschiedliche Menge Schmelz in Lösung, die wir an ihrem Phosphatanteil mit der "Molybdän-Blau-Reaktion" bestimmten.

Es interessierte uns nicht nur die Säurelöslichkeit an der Oberfläche, sondern auch die Löslichkeit der darunter liegenden Schichten. Aus diesem Grunde bestimmten wir sechsmal hintereinander die Schmelzlöslichkeit und trugen zwischendurch jeweils mit 22,5-prozentiger Milchsäure eine etwas dickere Schmelzschicht ab. Zu diesem Zweck bewegten wir die Präparate gleichmäßig bei 22° C in der Säure, nach den ersten beiden Löslichkeitsbestimmungen 7 1/2, nach jeder weiteren Bestimmung 15 Minuten lang. Wir erhielten auf diese Weise Werte für die Löslichkeit des Schmelzes nach 7 1/2, 15, 30, 60 und 90 Minuten Ätzen mit 22,5-pro-

zentiger Milchsäure. Mit den nicht fluoridierten und den ungelagerten Präparaten sowie mit einem Teil der 33 Tage lang gelagerten Präparate führten wir zusätzliche Phosphatbestimmungen durch nach 120 und bei den erstgenannten Präparaten auch noch nach 150 Minuten Zwischenätzzeit. Die Phosphatbestimmung nach so langen Ätzzeiten erwies sich jedoch als unnötig, da sich die Fluoridierung dann nicht mehr auswirkte.

Nach dem Ätzen mit der 22,5-prozentigen Milchsäure spülten wir die Präparate jedes Mal fünf Minuten mit fließendem Wasser ab.

b) Die quantitative Phosphatbestimmung

Zu dem Phosphatansatz, den wir durch Eintauchen jeweils eines Präparates in 0,45-prozentige Milchsäure erhalten hatten, gaben wir aus einer Bürette 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und schwenkten vorsichtig um. Dann gaben wir 1 ml 6,5-prozentige Molybdatlösung und 1 ml 2-prozentige Ascorbinsäurelösung dazu. Zur Herstellung der Ammoniummolybdat- und Ascorbinsäurelösungen hatten wir die Reinsubstanz auf der Analysenwaage gewogen und in der entsprechenden Menge aqua dest. gelöst.

Wir füllten die Kölbchen mit destilliertem Wasser bis knapp unter die Strichmarke auf und erhitzen sie vier Minuten lang im Wasserbad bei Siedetemperatur. Nach dem Abkühlen füllten wir auf 50 ml bis zur Strichmarke auf und maßen die Extinktionswerte in einem L a n g e - Colorimeter.

Die quantitative Phosphatbestimmung beruht auf folgenden chemischen Vorgängen:

Das gelöste Phosphat wird mit Ammoniummolybdat $3(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{MoO}_3$ als komplexes Phosphorammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ gebunden.

Ascorbinsäure reduziert diese Verbindung zu Molybdän-Blau, das ist eine tiefblaue kolloidale Lösung von Mischoxyden des fünf- und sechswertigen Molybdäns. Zur Beschleunigung der Reaktion erhitzen wir die Meßkölbchen im Wasserbad. Die Intensität der Blaufärbung läßt sich colorimetrisch messen. Die Extinktion ist die Größe, die angibt, um welchen Betrag die Stärke eines Lichtstrahls beim Durchtritt durch eine Lösung vermindert wird. Bei gleichbleibender Schichtdicke in demselben Spektralbereich gilt hier das *L a m b e r t- B e e r'sche* Gesetz: Die Extinktionen zweier Lösungen derselben Substanz verhalten sich wie ihre Konzentrationen. Als Bezugsextinktion diente uns die 0-Extinktion einer Küvette, die mit aqua dest. gefüllt war.

Wir führten acht Leerversuche für den Blindwert der angewandten Chemikalien durch. Der Extinktionswert war gerade ablesbar und lag gegenüber destilliertem Wasser bei 0,2. Da er so gering war, konnten wir ihn vernachlässigen.

Die Messungen wurden in einem Spektralbereich durchgeführt, in dem die Extinktion erfahrungsgemäß gut auswertbar ist.

Um weitere eventuelle Fehlerquellen auszuschließen, führten wir Vorversuche mit einer Lösung bekannter Phosphatkonzentration durch. Als Stammlösung diente uns eine 10^{-2} molare Natriumhydrogenphosphatlösung ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Diese Stammlösung verdünnten wir im Verhältnis 1 : 100. Diese Lösung enthält 9,5 μg Phosphat pro Milliliter. Von der letzten Lösung stellten wir Ansätze her mit ansteigenden Mengen von 1 bis 8 ml, füllten mit aqua dest. auf bis zu jeweils 10 ml und führten die Phosphatbestimmung durch. Für jeden Phosphatwert machten wir acht Bestimmungen. Wir legten eine Eichkurve an und trugen auf der Abszisse den Phosphatgehalt, auf der Ordinate die Extinktionsmittelwerte auf.

Tabelle 1: Einzel- und Mittelwerte der Phosphatbestimmung für die Eichkurve.

	9,5 µg	19 µg	28,5 µg	38 µg	47,5 µg	57 µg	66,5 µg	76µg
	6,0	10,8	16,4	21,6	28,0	33,0	38,0	43,8
	5,9	10,9	16,4	21,4	28,0	31,8	38,3	44,3
	5,9	10,8	16,4	21,6	28,1	33,0	38,1	44,3
	5,8	10,8	16,5	21,4	27,9	33,3	38,0	44,7
	5,9	11,0	16,4	21,6	27,4	33,5	38,6	44,7
	5,7	10,5	16,5	21,3	27,5	33,2	38,5	43,9
	5,8	10,9	16,5	21,5	27,6	33,3	38,4	44,3
	5,9	11,0	16,3	21,4	27,4	32,4	38,5	44,0
a	5,9	10,8	16,4	21,5	27,7	32,8	38,3	44,2

Die Eichkurve verläuft in unserem Bereich linear, wie Diagramm I zeigt. Es besteht direkte Proportionalität zwischen Extinktionswert und Phosphatgehalt.

Für unsere Schmelzuntersuchungen konnten wir daher als Maß für die ermittelte Phosphatmenge die Extinktionswerte des Colorimeters benutzen, denn uns interessierten die Relativwerte.

c) Die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse

In den später aufgeführten Tabellen II - VI sind die Ergebnisse aller Einzeltests angegeben.

Wir berechneten die Mittelwerte aus jeweils den Phosphatwerten, die Präparate gleicher Vorbehandlung und gleicher Zwischenätzdauer betreffen.

Weiter berechneten wir die Standardabweichung, nach der Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (a - \bar{a})^2}{n - 1}}$$

(a = Einzelwert,
 $\bar{a}$ = Mittelwert,
n = Anzahl der Versuche)

Zur Berechnung des mittleren Fehlers des Mittelwertes benutzten wir die Formel:

$$s_{\bar{a}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

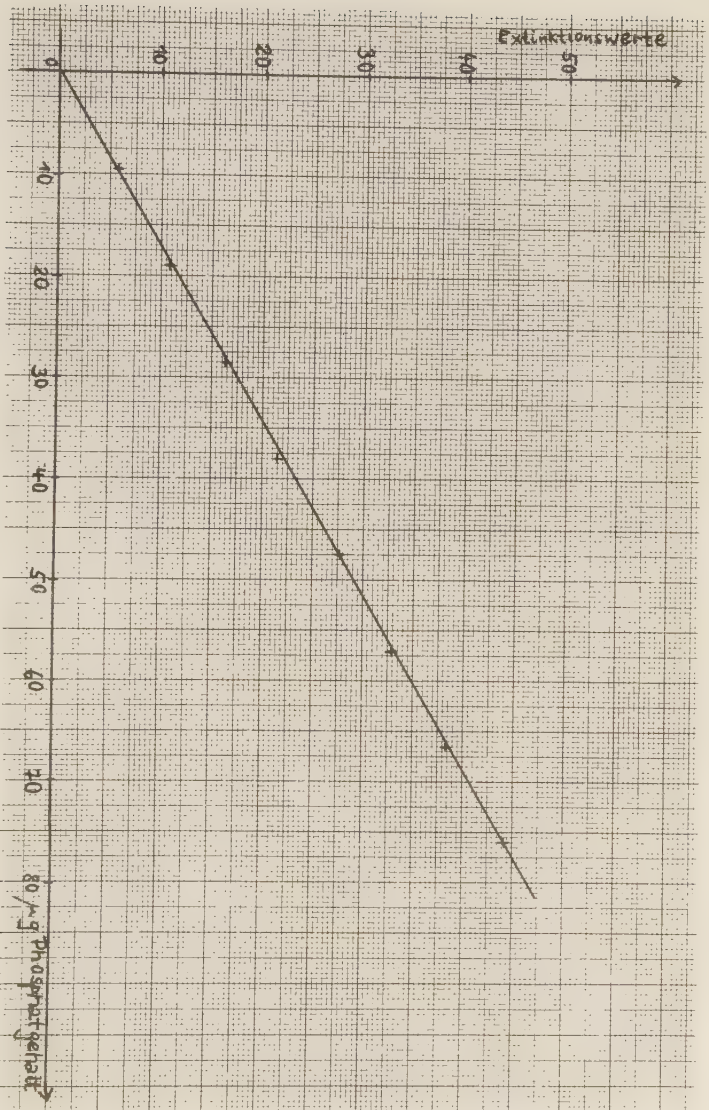


Diagramm I

Eichkurve nach Tabelle I. Auf der Abszisse ist der Phosphatgehalt, auf der Ordinate sind die Extinktionsmittelwerte angegeben.

Um die Signifikanz der Differenz zweier Mittelwerte nach gleicher Zwischenätzdauer festzustellen, führten wir den sogenannten t - Test nach der folgenden Formel durch:

$$t = \frac{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}{\sqrt{s_{\bar{a}_1}^2 + s_{\bar{a}_2}^2}}$$

$s_{\bar{a}_1}$ und $s_{\bar{a}_2}$ = mittlere Fehler der verglichenen Mittelwerte

Den zugehörigen P - Wert entnehmen wir der Tabelle der t - Verteilung. P drückt dabei die Irrtumswahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer Differenz der Mittelwerte aus. Im allgemeinen wird ein Ergebnis als signifikant angesehen, wenn $P < 0,01$, zumindest aber $< 0,05$, ist, d.h. wenn die Irrtumswahrscheinlichkeit unter 1% liegt.

Tabelle VII und Diagramm III geben später eine Zusammenstellung von statistischen Werten.

4. Die Untersuchungsergebnisse - Tabellen und Diagramme

Die Tabellen II - VI enthalten die Einzelergebnisse und Mittelwerte aller Phosphatlöslichkeitsbestimmungen des Schmelzes.

Tabelle II gibt die Werte von 24 unfluoridierten und ungelagerten Kontrollpräparaten wieder, Tabelle III die Werte von 28 fluoridierten, aber ungelagerten Zahnpräparaten. Tabelle IV zeigt die Ergebnisse von 28 fluoridierten, 33 Tage lang gelagerten, Tabelle V die Werte von 16 fluoridierten, 150 Tage lang bei 37° C gelagerten Präparaten und Tabelle VI die Ergebnisse von 12 fluoridierten, 35 Tage lang bei einer Temperatur von 60° C gelagerten Zähnen.

Bei den Kontrollpräparaten sind 12 zusätzliche Bestimmungen für den Anfangswert angegeben. Außerdem hatten wir bei den Kontrollpräparaten, einem Teil der ungelagerten und einem Teil der 33 Tage lang gelagerten Präparate die Zwischenätzungen fortgeführt bis zu einem Gesamtzeitraum von 120 bzw. 150 Minuten.

Die Minutenwerte geben die Gesamtdauer der Zwischenätzzeiten an, mit fortlaufenden Zahlen wurden die Nummern der Präparate bezeichnet.

Tabelle VII gibt einen Überblick über die statistischen Werte sämtlicher Versuchsreihen.

Tabelle II

Einzelsergebnisse und Mittelwerte der unfluoridierten und ungelagerten Kontrollpräparate. Für den O-Min-Wert wurden insgesamt 36 Bestimmungen vorgenommen. Die Milchsäureätzung wurde durchgeführt bis zu einer Gesamtzeit von 150 Min.

	0'	7 1/2'	15'	30'	60'	90'	120'	150'
1	29,1	32,6	31,8	32,8	29,7	36,4	37,4	36,2
2	19,5	23,8	24,5	24,0	23,8	28,5	29,5	30,5
3	27,0	30,0	30,7	29,1	28,3	30,8	31,6	30,7
4	22,3	28,0	26,0	30,1	19,8	27,6	27,7	28,0
5	25,5	28,6	27,8	30,1	31,9	33,8	36,5	41,0
6	26,8	32,8	30,0	29,3	31,4	34,0	42,9	40,0
7	21,0	26,5	26,8	27,1	29,5	31,1	32,4	47,1
8	29,3	30,2	30,2	27,8	32,0	36,0	40,8	32,4
9	10,8	31,2	36,8	33,1	37,0	35,3	34,0	34,0
10	10,4	26,8	29,9	27,7	33,4	30,2	29,9	33,0
11	18,8	28,5	29,1	30,3	31,7	29,0	33,1	32,1
12	17,7	24,5	29,0	29,1	31,7	31,0	35,7	32,8
13	19,8	23,8	24,2	28,1	25,9	27,0	27,6	31,0
14	23,0	27,8	28,9	31,0	28,2	29,5	29,9	34,2
15	22,1	31,2	29,0	30,2	28,2	27,8	29,8	33,5
16	24,0	29,6	26,6	28,3	27,2	27,4	28,8	33,0
17	19,2	25,6	29,4	30,4	29,9	29,2	28,8	33,5
18	28,0	33,0	35,1	35,4	37,2	39,0	38,0	48,0
19	27,4	33,8	34,5	31,5	32,7	30,0	28,4	28,5
20	17,5	25,5	28,0	27,5	28,6	28,2	28,7	32,1
21	24,4	26,6	26,0	28,0	28,9	29,0	31,8	28,3
22	22,7	26,0	27,9	31,1	30,9	28,0	29,5	31,4
23	13,0	18,5	20,3	27,2	26,8	24,1	28,5	31,0
24	12,5	23,2	23,7	31,5	29,7	27,9	30,5	26,9
25	25,0							
26	33,1							
27	23,3							
28	33,0							
29	22,0							
30	15,5							
31	24,5							
32	26,0							
33	18,9							
34	24,5							
35	18,9							
36	18,0							
<u>a</u>	22,0	27,8	28,6	29,6	29,8	30,5	32,2	33,7

Tabelle III Einzelergebnisse und Mittelwerte der fluori-
dierten, ungelagerten Präparate. Bei einem
Teil der Präparate wurde die Milchsäureät-
zung durchgeführt bis zu einer Gesamtzeit
von 150 Min.

	0'	7 1/2'	15'	30'	60'	90'	120'	150'
1	10,5	18,5	23,8	24,1	24,3	22,8	27,9	24,6
2	11,8	27,3	29,9	31,2	28,1	30,7	34,8	31,3
3	14,1	26,9	28,0	28,3	30,6	38,4	37,8	36,1
4	17,5	28,4	27,1	29,2	28,2	29,0	32,8	30,4
5	13,7	20,6	25,1	26,0	31,1	30,7	33,2	33,4
6	15,8	18,3	25,0	27,4	30,5	27,8	30,2	27,7
7	19,3	33,9	30,2	29,8	31,0	31,0	32,1	32,1
8	16,8	25,5	26,2	25,0	26,7	28,0	24,5	32,1
9	11,9	20,1	25,1	18,8	24,0	22,9	30,3	23,8
10	13,9	27,5	29,5	28,4	31,5	32,2	33,3	26,1
11	19,0	24,4	32,5	32,0	31,3	33,2	32,2	32,9
12	18,3	23,7	32,3	29,6	32,1	31,1	31,8	32,0
13	16,2	18,8	22,9	27,2	26,1	29,3	31,0	30,8
14	10,5	20,9	23,9	25,8	26,7	30,0	32,5	31,3
15	18,5	34,0	28,6	35,5	32,2	38,1	40,5	36,5
16	19,9	27,6	31,9	31,8	30,4	24,7	34,5	31,1
17	20,6	26,0	28,9	30,0	29,1	27,5		
18	24,6	28,0	30,0	30,9	33,0	31,6		
19	16,7	25,8	29,0	31,0	32,0	32,5		
20	17,7	24,0	25,5	24,5	24,4	25,8		
21	15,8	26,4	27,0	27,1	30,0	31,5		
22	15,3	27,0	27,2	28,0	30,5	31,0		
23	16,1	26,0	26,5	29,0	31,5	32,7		
24	21,2	28,2	28,5	28,5	32,8	32,5		
25	20,9	28,9	30,4	30,0	32,0	31,8		
26	11,8	21,8	23,8	25,4	27,9	28,6		
27	19,7	30,0	31,8	32,5	33,0	32,8		
28	13,8	23,5	23,8	26,4	28,3	30,4		
a	16,5	25,4	27,7	28,3	29,6	30,3	32,5	30,8

Tabelle IV Einzelergebnisse und Mittelwerte der 33 Tage lang gelagerten Präparate. Bei einem Teil der Präparate wurde die Milchsäureätzung durchgeführt bis zu einer Gesamtzeit von 120 Min.

	0'	7	1 1/2'	15'	30'	60'	90'	120'
1	18,4	25,5	28,0	24,0	30,6	27,4	29,8	
2	16,2	25,4	23,1	22,4	25,8	24,1	25,5	
3	14,3	21,9	26,0	24,8	25,8	24,4	26,9	
4	18,5	25,1	29,4	26,0	28,8	29,6	31,1	
5	12,5	21,0	22,0	23,7	26,2	27,0	26,6	
6	16,3	27,0	26,0	27,8	28,0	25,0	23,0	
7	15,5	21,0	21,4	21,4	27,9	30,3	28,3	
8	8,9	18,4	23,1	20,9	33,8	40,5	23,6	
9	16,2	25,1	28,5	28,4	27,8	29,4	31,4	
10	13,0	24,9	26,2	22,4	25,5	28,0	28,6	
11	15,0	26,4	28,9	31,1	31,8	28,7	33,3	
12	13,1	23,9	26,0	27,2	29,2	28,9	31,2	
13	13,4	23,1	23,1	24,2	26,1	24,1	24,7	
14	19,7	30,2	26,7	30,2	31,5	;	45,0	
15	22,7	24,9	35,0	33,2	38,4	41,3	41,8	
16	20,5	30,9	32,0	33,4	33,2	29,4	34,7	
17	17,3	27,5	30,8	31,0	23,8	27,0		
18	15,5	21,1	24,0	27,0	29,0	30,9		
19	13,0	28,2	32,9	32,0	31,4	31,5		
20	19,0	28,0	31,0	32,1	29,0	29,0		
21	16,1	28,1	30,0	31,5	31,8	31,0		
22	16,2	27,0	29,0	30,0	24,0	28,0		
23	13,9	27,2	29,5	28,2	31,0	31,8		
24	9,5	29,8	28,3	29,5	26,8	27,0		
25	11,4	22,9	22,8	25,7	25,5	27,4		
26	17,3	24,2	33,0	30,1	40,0	38,0		
27	16,1	21,0	23,0	21,8	28,0	20,6		
28	15,8	23,0	22,7	22,0	28,8	28,5		
- a	15,5	25,1	27,2	27,3	29,3	29,6	30,3	

Tabelle V

Einzelergebnisse und Mittelwerte der 150 Tage lang gelagerten Präparate. $\bar{a}_1$ gibt die Mittelwerte dieser Präparate an.

	0'	7 1/2'	15'	30'	60'	90'
1	16,3	24,5	25,2	22,7	25,6	29,8
2	17,0	27,0	23,0	26,3	30,0	31,0
3	13,5	21,4	21,0	24,4	25,5	24,0
4	12,8	19,0	26,1	24,0	25,1	26,4
5	19,4	27,6	22,1	23,4	45,8	29,0
6	14,3	31,8	20,7	17,8	23,6	28,0
7	18,3	27,5	21,1	21,8	27,4	30,5
8	17,4	25,4	25,8	24,6	33,5	38,2
9	11,6	22,0	22,3	19,6	23,0	24,0
10	15,5	36,0	36,2	25,3	35,4	33,0
11	14,7	26,4	30,5	29,1	30,2	29,0
12	13,8	21,1	22,7	20,4	24,0	24,7
13	14,0	24,6	25,5	24,8	21,2	29,0
14	15,4	25,2	26,6	27,1	23,0	33,2
15	18,5	27,1	29,0	27,0	27,9	29,4
16	21,1	31,0	32,0	35,4	26,2	36,7
$\bar{a}_1$	15,9	26,1	25,6	24,6	28,0	29,7

Tabelle VI

Einzelergebnisse und Mittelwerte der 35 Tage lang bei einer Temperatur von 60° C gelagerten Präparate. $\bar{a}_2$ gibt die Mittelwerte dieser Präparate an. $\bar{a}$ gibt die Mittelwerte einer gemeinsamen Auswertung der Ergebnisse der Tabelle V und VI an.

	0'	7 1/2'	15'	30'	60'	90'
17	18,9	24,0	21,1	21,8	22,5	28,0
18	23,8	26,8	24,6	26,0	31,8	32,0
19	17,8	29,0	30,5	30,5	32,0	24,0
20	15,8	13,5	26,5	28,8	29,1	29,0
21	11,4	12,2	23,0	24,5	25,0	25,8
22	10,0	26,1	28,1	27,5	28,5	29,5
23	16,1	14,3	26,9	26,0	25,6	21,0
24	15,8	22,5	24,2	21,0	30,5	30,0
25	11,7	20,5	20,3	21,1	24,8	27,5
26	12,1	24,3	22,5	23,6	24,9	30,0
27	15,7	24,0	20,5	20,0	23,5	28,9
28	10,4	23,8	22,5	24,9	29,5	30,8
$\bar{a}_2$	15,0	21,8	24,2	24,6	27,3	28,0
$\bar{a}$	15,5	24,2	25,0	24,6	27,6	29,0

Tabelle VII

Zusammenstellung von statistischen Werten
($\bar{a}$ = Mittelwert, s = Standardabweichung,
 $s_{\bar{a}}$ = mittlerer Fehler des Mittelwertes,
 n = Anzahl der Versuche)

	0'	7 1/2'	15'	30'	60'	90'
Kontrollpräparate						
$\bar{a}$	22,0	27,8	28,6	29,6	29,8	30,5
s	5,61	3,71	3,72	2,39	3,76	3,57
$s_{\bar{a}}$	0,94	0,77	0,78	0,49	0,77	0,73
n	36	24	24	24	24	24
Fluoridierte, ungelagerte Präparate						
$\bar{a}$	16,5	25,4	27,7	28,3	29,6	30,3
s	3,53	4,11	2,88	3,27	2,72	4,02
$s_{\bar{a}}$	0,67	0,78	0,54	0,62	0,51	0,76
n	28	28	28	28	28	28
Fluoridierte, 33 Tage lang gelagerte Präparate						
$\bar{a}$	15,5	25,1	27,2	27,3	29,3	29,6
s	3,14	3,16	3,80	3,94	3,87	4,69
$s_{\bar{a}}$	0,59	0,60	0,72	0,74	0,73	0,89
n	28	28	28	28	28	28
Fluoridierte, 150 Tage lang gelagerte Präparate						
$\bar{a}$	15,9	26,1	25,6	24,6	28,0	29,7
s			4,43	4,12	6,15	
$s_{\bar{a}}$			1,11	1,03	1,54	
n	16	16	16	16	16	16
Fluoridierte, 150 Tage lang gelagerte Präparate und die 35 Tage lang bei 60° C gelagerten Präparate						
$\bar{a}$	15,5	24,2	25,0	24,6	27,6	29,0
s	3,27	5,26	3,95	3,72	5,05	3,74
$s_{\bar{a}}$	0,62	0,99	0,75	0,70	0,96	0,71
n	28	28	28	28	28	28

Im Überblick über die Tabellen läßt sich feststellen, daß die Phosphatwerte nach der ersten Zwischenätzung stark, nach den weiteren Ätzungen allmählich ansteigen. Ein weiterer Anstieg ist auch noch nach 2 1/2 stündiger Ätzdauer festzustellen. (Die Differenz zwischen 90- und 120-Minuten-Mittelwert ist sowohl bei den Kontroll-, als auch bei den ungelagerten Präparaten signifikant).

Zur Verdeutlichung der Löslichkeitsveränderungen fertigten wir mehrere graphische Darstellungen an.

In Diagramm II sind auf der Abszisse als Minutenwerte die Zeitspannen angegeben, nach denen die Ätzung unterbrochen und eine Phosphatbestimmung durchgeführt wurde, auf der Ordinate die Phosphatwerte als Extinktionswerte des Colorimeters. Jeder Kurve liegen sechs Kurvenpunkte zugrunde. Die entsprechenden Phosphatwerte sind die in den Tabellen II - VI angeführten Mittelwerte. Ihrer Geringfügigkeit wegen vernachlässigt wurden die Phosphatmengen, die durch die Analysen verbraucht wurden.

Auf diese Weise erhielten wir vier Kurven: 1. die Kontrollkurve der Löslichkeit der nicht fluoridierten, ungelagerten Präparate, 2. die Kurve der fluoridierten, ungelagerten Präparate, 3. die Kurve der fluoridierten, 33 Tage lang gelagerten Präparate und 4. die Kurve der 150 Tage lang gelagerten Präparate. Eine fünfte Kurve ist gezeichnet nach den Werten der 150 Tage lang und der 35 Tage lang bei 60° C gelagerten Präparate.

Sämtliche Kurven lassen eine laufend zunehmende Schmelz-löslichkeit erkennen. Bei den Anfangswerten ist die Löslichkeit am geringsten. Die Kontrollkurve zeigt dann bis zum 7 1/2-Minuten-Wert einen steilen und von da an immer flacher werdenden Anstieg. Im Verhältnis zum 0-Wert der Kontrollkurve zeigen alle vier Kurven von fluoridierten

Präparaten eine hoch signifikante Verringerung der Anfangslöslichkeit, den schon bekannten Fluoridierungseffekt. Dieser hält an bis etwa zum 7 1/2-Minuten-Wert. Hier trennen sich die Kurven: Die Kurve der ungelagerten Präparate gleicht sich schnell der Kontrollkurve an, während die übrigen Kurven einen tieferen Verlauf zeigen. Besonders auffallend ist der tiefe Verlauf der Kurve der 150 Tage lang gelagerten Zähne und der Kurve, die nach den Phosphatwerten der 150 Tage und der 35 Tage bei entsprechend höherer Temperatur gelagerten Zähne gezeichnet wurde, im Bereich der 7 1/2- bis 60-Minuten-Werte.

In Diagramm III sind als Maß für die Signifikanz der Mittelwertsdifferenzen die Irrtumswahrscheinlichkeiten angegeben. Das Symbol P drückt die Wahrscheinlichkeit eines Irrtums aus für die Behauptung, daß zwei Mittelwerte nach gleicher Ätzzeit different sind. Zwischen Kurvenpunkten, bei denen kein Wert angegeben wurde, ist diese Wahrscheinlichkeit größer als 5%, $P > 0,05$. Es besteht in diesen Fällen also keine signifikante Differenz.

Diagramm III zeigt, daß nach 33-tägiger Lagerung der Reduktionseffekt gegenüber der Kurve der ungelagerten Präparate im Kurvenverlauf zwar angedeutet, aber noch in keinem Punkt signifikant ist. Nach 150-tägiger Lagerung ist der Effekt in dem 30-Minuten-Wert hoch signifikant, ($P < 0,001$) für die Kurve der 150 Tage zuzüglich der 35 Tage lang bei höherer Temperatur gelagerten Präparate lassen sich signifikante Mittelwertsdifferenzen ($P < 0,005$) in den 15- und 30-Minuten-Werten feststellen. Beim 60- und 90-Minuten-Wert besteht bei keiner Kurve mehr eine signifikante Differenz. Im 60-Minuten-Wert ist die Differenz zwar noch angedeutet, aber nicht mehr statistisch gesichert.

Unter Verwendung von Diagramm II wurde auch Diagramm IV hergestellt: Es zeigt die prozentuale Schmelzlöslichkeitsreduktion nach den verschiedenen Vorbehandlungen und einer

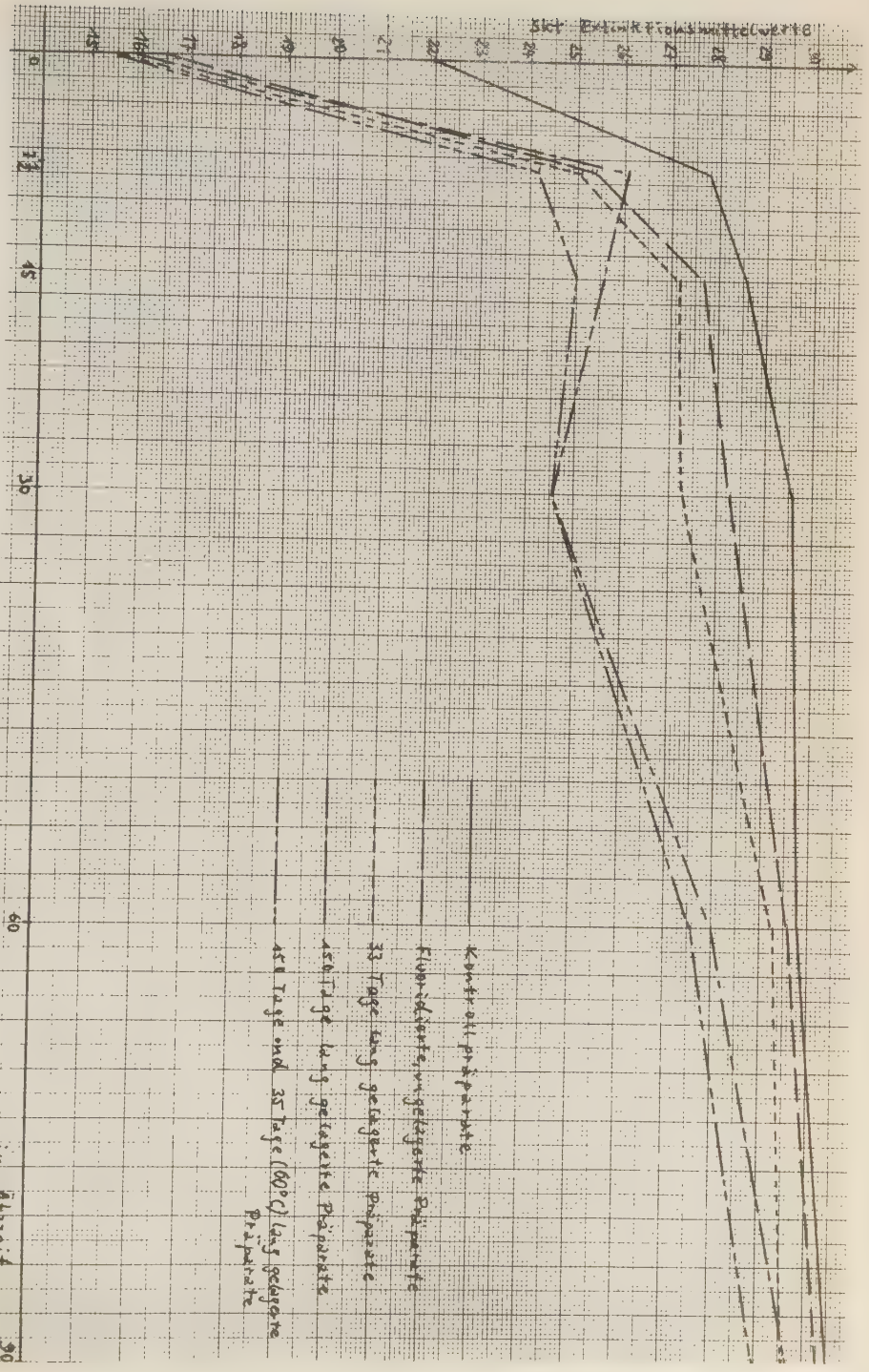


Diagramm II

Abhängigkeit der Schmelzlöslichkeit von der Ätzeit nach verschiedener Vorbehandlung. Auf der Abszisse ist die im jeweiligen Punkt erreichte Gesamtdauer der Zwischentätzzeiten in Minuten angegeben, auf der Ordinate sind die Gelosten Phosphatmengen als Extinktionsmittelwerte ablesbar.

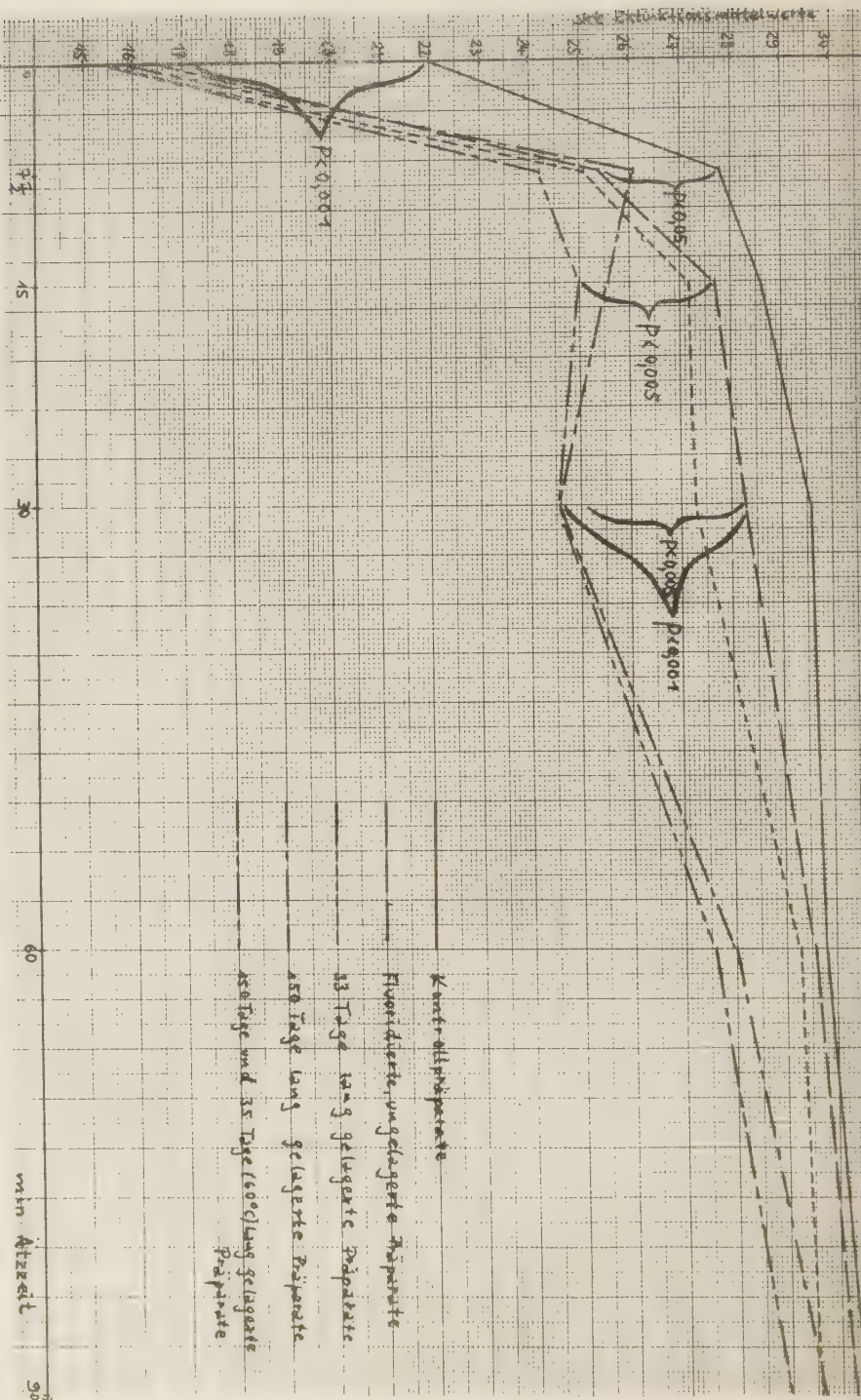
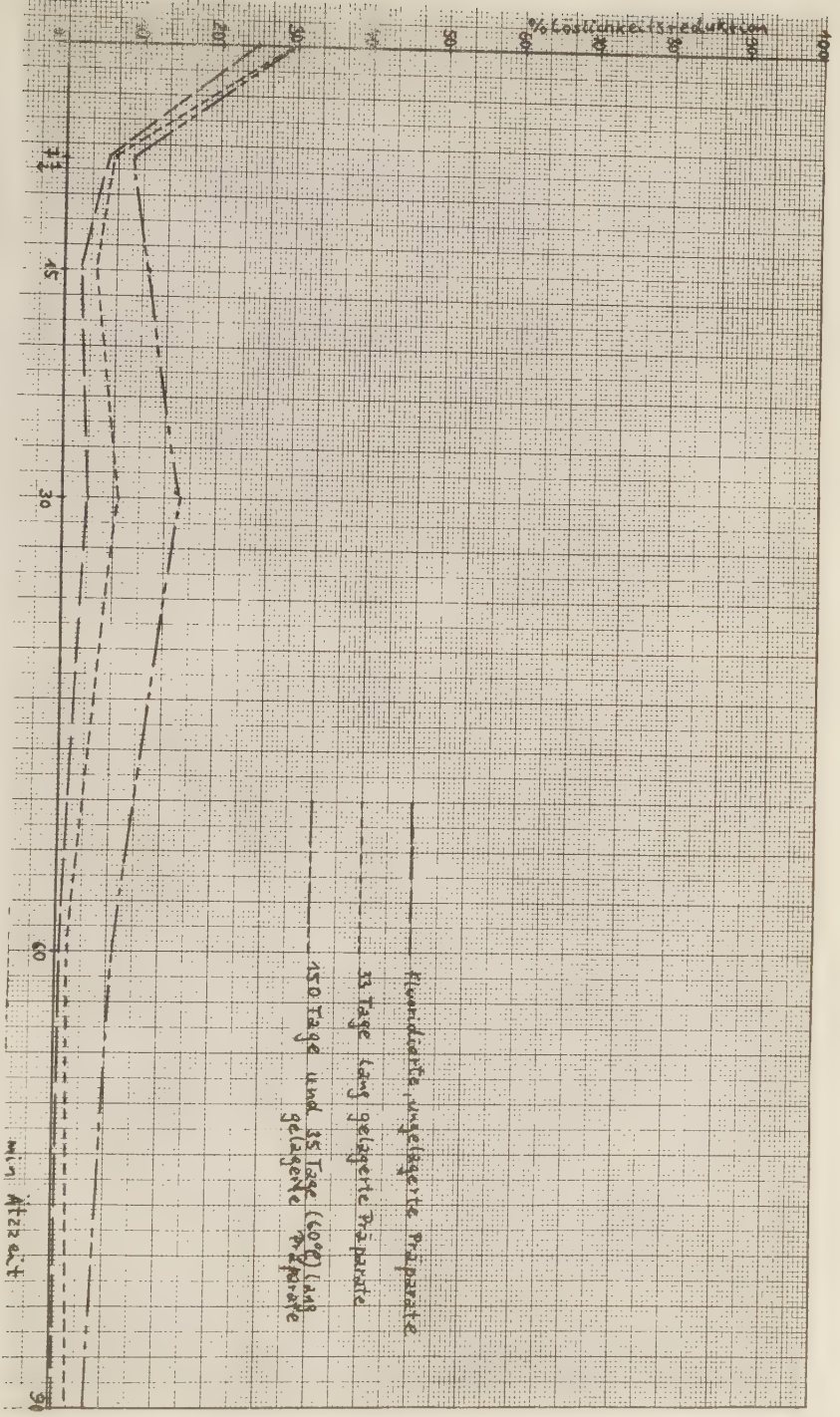


Diagramm III

Diagramm II nach Eintragung der Irrtumswahrscheinlichkeiten. Es wird angegeben, zwischen welchen Punkten ein signifikanter Unterschied der Mittelwerte besteht, wobei P die Irrtumswahrscheinlichkeit bezeichnet.

Diagramm IV Darstellung der prozentualen Schmelzlöslichkeitsreduktion (siehe Text).



Ätzzeit von 0 - 90 Minuten. Die Phosphatwerte der fluoridierten Präparate wurden dabei nach H.F.M. S c h m i d t in bestimmter Weise ins Verhältnis gesetzt zu Werten der Kontrollpräparate.

"Da nach gleich langen Ätzzeiten bei den einzelnen Kurven unterschiedliche Mengen Schmelz abgetragen werden, war ein unmittelbarer Vergleich der Werte nach gleichen Ätzzeiten nicht möglich. Wir suchten daher für unsere Berechnung für jeden Punkt einer Kurve der touchierten Zähne einen zugeordneten Punkt der Kontrollkurve, bei dem die gleiche Gesamtposphatmenge in Lösung gegangen war. Die relativen Phosphatmengen waren dabei aus den unter der entsprechenden Kurve gelegenen Flächenabschnitten ersichtlich und zu bestimmen."

Die Löslichkeitsreduktion berechneten wir, indem wir die Differenz zwischen dem jeweiligen Mittelwert einer Serie fluoridierter Zähne und dem ermittelten zugeordneten Phosphatwert der Kontrollkurve bildeten und durch diesen teilten. Die errechneten Werte zeichneten wir als Prozentwerte in ein Koordinatensystem ein, das auf der Abszisse wieder die Ätzzeiten und auf der Ordinate die Löslichkeitsreduktionen angibt. Die Punkte gleicher Vorbehandlung wurden wieder durch Linien verbunden.

Diagramm IV zeigt den Reduktionseffekt durch die Lagerung ganz deutlich. Er wird sichtbar nach 15-minütiger Ätzung, ist nach 15 bis 30 Minuten Ätzzeit am stärksten ausgeprägt, nach 60 Minuten Ätzzeit noch angedeutet und verliert sich nach 90-minütiger Ätzung.

5. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß durch feuchte Lagerung von Zähnen im Anschluß an eine kurzzeitige Behandlung mit Fluorid (10 Minuten NaF 2%) eine weitere Steigerung der Säureresistenz eintritt. Dieser Effekt ist erst nach längerer feuchter Lagerung feststellbar. So ist er nach 33 Tagen Lagerung bei 37° C nicht sicher. Dagegen erweist er sich nach 150 Tagen und auch nach einer Lagerung von 35 Tagen bei einer Temperatur von 60° C zum Teil als hoch signifikant. Die säurelöslichkeitsvermindernde Wirkung der feuchten Lagerung tritt dabei nicht an der Schmelzoberfläche in Erscheinung, sondern in den unmittelbar darunter gelegenen Schichten des Schmelzes.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß sich im Anschluß an die während der Einwirkung der Fluoridlösung ablaufenden chemischen Reaktionen im Zahnschmelz chemische Vorgänge abspielen, welche die Säurelöslichkeit weiter vermindern. Es liegt nahe, mit K n a p p w o s t anzunehmen, daß dabei die Bildung von Fluorapatit eine Rolle spielt, wobei die Fluorionen des bei der Fluoridierung der Zähne zunächst gebildeten Kalziumfluorids eine teilweise Umwandlung von Hydroxylapatit in den besonders schwer löslichen Fluorapatit bewirken. Infolge der vorhandenen, wenn auch geringen Wasserlöslichkeit des Kalziumfluorids können Fluorionen aus der unmittelbaren Nähe der Oberfläche auch tiefer in den Schmelz diffundieren und auf diese Weise die festgestellte Steigerung der Säureresistenz in etwas tiefer gelegenen Schmelzschichten erklären.

Wenn auch in der Mundhöhle der von uns in vitro festgestellte Effekt von anderen Vorgängen, wie dem Abwandern von Fluorionen in die Mundflüssigkeit, überlagert wird, so dürfte ihm doch bei der örtlichen Anwendung von Fluoriden zur Prophylaxe der Zahnkaries eine nicht unwesentliche Bedeutung zukommen.

6. Zusammenfassung

Mit Hilfe der quantitativen Phosphatbestimmung wird im Hinblick auf mögliche ähnliche Vorgänge in der Mundhöhle untersucht, ob und in welcher Weise sich die Säurelöslichkeit fluoridierten Schmelzes in der auf die Fluoridierung folgenden Zeit durch feuchte Lagerung verändert.

Mit zweiprozentiger neutraler Natriumfluoridlösung bei 37° C zehn Minuten lang behandelte Zähne werden zu diesem Zweck in einem Milliliter analysenreiner physiologischer Kochsalzlösung bei 37° C 33 und 150 Tage lang gelagert. Eine weitere Gruppe von Zähnen lagern wir 35 Tage lang bei 60° C.

Um bei den einzelnen Zähnen annähernd gleich große Oberflächenabschnitte für die Löslichkeitsbestimmungen zu erhalten, wenden wir eine Wachsfenstermethode an. Das Wachsfenster erhalten wir mit Hilfe eines kleinen Gummiplättchens, das beim Überziehen der Zähne mit Wachs ein kreisrundes Feld freiläßt.

Danach wird die Oberfläche der Versuchszähne gleichmäßig in 22,5-prozentiger Milchsäure geätzt. Nach 7 1/2, 15, 30, 60 und 90 Minuten unterbrechen wir diese Ätzung und untersuchen die Zähne mit Hilfe der quantitativen Phosphatanalyse auf ihre Schmelzlöslichkeit in 0,45-prozentiger Milchsäure.

Es zeigt sich eine signifikante Steigerung der Löslichkeitsreduktion bei 150 Tage lang gelagerten gegenüber ungelagerten Zähnen nach 15- und 30-minütiger Ätzung mit 22,5-prozentiger Milchsäure, also in etwas tiefer gelegenen Schmelzschichten.

Es wird angenommen, daß die durch längere feuchte Lagerung bewirkte Säurelöslichkeitsreduktion in den unter der Oberfläche gelegenen Schmelzschichten durch eine allmähliche Bildung von Fluorapatit

infolge einer langsam verlaufenden Reaktion von Kalziumfluorid mit dem Hydroxylapatit bedingt ist.

Literaturverzeichnis

- 1) Bibby, B.G., Knutson, J.W., nach Bredemann, S.122
Armstrong, W.D.
- 2) Bock, O., Lindemann, W. Das Verhalten des Fluors nach
lokaler Applikation
ORCA (1958)
J. Dent. Belge
- 3) Bredemann, G. Biochemie und Physiologie des
Fluors
Akademie-Verlag, Berlin 1956
- 4) Dean, H., Jay, Ph., Trinkwasser und Zahnkaries. I.
Arnold jr., F., Elvove, E. Eine Untersuchung der Zahnkaries,
mit Bestimmungen von L. acidophilus
bei einer stark mit gefleckten
Zähnen befallenen Bevölkerung,
die in den letzten 12 Jahren ein
fluoridfreies Wasser verwendet
hatte.
Publ. Health Rep., Washington,
56 (1941) 365
Referat Chem. Zbl. (1942) II 68
- 5) Ebbinghaus, Christiane Ergebnisse der Zahnkariesprophy-
laxe durch interne Fluorgaben bei
Marburger Volksschulkindern in
den Jahren 1952 - 55
Medizinische Dissertation
Marburg (1957)
- 6) Fischer, R.B., Ring, Ch.E., X-ray Study of the Postulated
Muhler, J.C. Development of Fluorapatite
during the Fluoride Treatment of
Powdered Dental Enamel
J. Dent. Res. 34 (1955) 685

- 7) Fischer, R.B., Ring, Ch.E., X-ray Study of Fluorapatite
Muhler, J.C. Formation during the Fluoride
Treatment of Powdered Dental
Enamel-J.Dent. Res. 35 (1956) 773
- 8) Gish, C.W., Howell, C.L., A New Approach to the Topical
Muhler, J.C. Application of Fluorides for the
Reduction of Dental Caries in
Children
J.Dent. Res. 36 (1957) 784
- 9) Gish, C.W., Howell, C.L., Single Topical Stannous Fluoride
Muhler, J.C. Application
J.Dent. Res. 38 (1959) 671
- 10) Heuser, H. Klinik der Zahn-, Mund- und Kie-
ferkrankheiten
Hüthig-Verlag, Heidelberg und
Leipzig 1963
- 11) Heuser, H., Kessler, W. Verminderung der Zahl von Neuer-
krankungen an Zahnkaries durch
Fluorpinselungen und
Ammonium-Ionhaltige Zahnpflegemit-
tel
Zahnärztl. Rundschau 61 (1952) 603
- 12) Heuser, H. Die Bedeutung des Speichels bei
der kariesprophylaktischen An-
wendung von Fluorpräparaten durch
Touchierung
Dtsch. Zahnärztl. Z. 12 (1957) 1345
- 13) Heuser, H. Experimentelle und klinische
Untersuchungen zur Zahnschutzhär-
tung im Blickfeld der Reliefmi-
kroskopie
Stoma 11 (1958) 88

- 21) Knappwost, A., Entress, G. Über den Nachweis der Wirkung physiologischer Fluoridgaben auf die reparatorische Leistung des Speichels mit radioaktivem Phosphat
Dtsch. Zahnärztl. Z. 12 (1957) 551
- 22) König, K.G., Marthaler, T.M. Anticaries Effect of Inorganic Fluorides and some Organic Fluorides in Albino Rats
Mühlemann, H.R.
Helv. Odont. Acta 1 (1957) 33
- 23) Leuthardt, F. Lehrbuch der Physiologischen Chemie
De Gruyter-Verlag, Berlin 1963
- 24) Marthaler, Th.M. Die Wirkung aminfluoridhaltiger Zahnpasten auf den Karieszuwachs bei Kindern während drei Jahren unüberwachten Gebrauchs
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 73 (1963) 390
- 25) Mc Kay, F.S. nach Bredemann S.12
- 26) Mc Kee, J. Ist Wasser oder Milch der beste Träger bei der Fluorierung?
J. New England Water Works Ass. 67 (1953) 9
Referat im Chem. Zentralbl. (1954) 5792
- 27) Mühlemann, H.R., Schmid, H. Enamel Solubility Reduction with Inorganic and Organic Fluorides
König, K.G.
Helv. Odont. Acta 1 (1957) 23

- 28) Muhler, J.C. The Effect of a Single Topical Application of Stannous Fluoride on the Incidence of Dental Caries in Adults
J.Amer. Dent. Ass. 57 (1958) 415
- 29) Muhler, J.C., Büttner, W.-The Effect of the Application of Stannous Fluoride on Enamel Solubility when Pretreated with Sodium Fluoride
J.Dent. Res. 38 (1959) 1053
- 30) Muhler, J.C. The Anticariogenic Effectiveness of a Single Application of Stannous Fluoride in Children Residing in an Optimal Communal Fluoride Area
J. Amer. Dent. Ass. 61 (1960) 431
- 31) Perdok, W.G. Die Aufnahme von Fluorionen durch Zahnschmelz
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 62 (1952) 249
- 32) Rathje, W. Zur Verminderung der Kariesanfälligkeit durch fluoridhaltiges Trinkwasser
Dtsch. Zahnärztl. Z. 7 (1952) 693
- 33) Scheinin, A. Enamel Solubility Reducing Effect of Fluoride Treatment under Various Conditions
Odontolisk Revy 8 (1957) 360
- 34) Schmidt, H.F.M. Untersuchungen über die Tiefenwirkung fluorhaltiger Lösungen am menschlichen Zahnschmelz
Stoma 14 (1961) 1976

- 35) Schmidt, H.F.M. Histologische Untersuchungen über die Tiefenwirkung von Zinnfluoridlösungen am menschlichen Zahnschmelz, Dentin und Zement
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 72 (1962) 979
- 36) Schmidt, H.F.M. Histologische Untersuchungen über die Tiefenwirkung neutraler Natriumfluoridlösungen am menschlichen Zahnschmelz bei kurzen Einwirkungszeiten
Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 40 (1963) 24
- 37) Schmidt, H.F.M. In-vitro-Untersuchungen über die Herabsetzung der Löslichkeit menschlichen Zahnschmelzes durch Behandlung mit dem neuen Touchierungsmittel Fluorlack.- Ein Vergleich mit einer achtprozentigen Zinnfluoridlösung
Stoma 17 (1964) 185
- 38) Schmidt, H.F.M. Ein neues Touchierungsmittel mit besonders lang anhaltendem intensiven Fluoridierungseffekt
Stoma 17 (1964) 14
- 39) Schützmannsky, Gisela- Die praktische Durchführung und die ersten Ergebnisse der Fluorprophylaxe an der Halleschen Klinik
Dtsch. Stomatologie 1 (1951) 39
- 40) Stein, Ursula Zahnärztliche Reihenuntersuchungen bei Kasseler Schulkindern, viereinhalb Jahre nach Beginn der Trinkwasserfluoridierung
Medizinische Dissertation
Marburg (1958)

- 41) Torell, P. The Göteborg Studies of Methods for Applying Fluorides Topically
ORCA (1964)
Advances in Fluorine Research and Dental Caries Prevention, Volume 3
Pergamon Press 1965
- 42) Trautz, O., Fessenden, Emma, Zapanta, Racquel R. Effect of Sodium Fluoride on Calcium Salts and Dental Enamel
J.Dent. Res. 38 (1959) 691
- 43) Vespi, H.J. Fluoriertes Kochsalz zur Kariesprophylaxe
Schweiz. Med. Wochenschr. (1950) 561
- 44) Wiegelmann, F. Oberflächenhistologische Untersuchungen zur Frage der Herabsetzung der Lösungsgeschwindigkeit der Zahnhartsubstanz durch lokale Fluorierung mit Cervin-Reogan
Medizinische Dissertation
Marburg (1957)
- 45) Winkler, K., Dirks, O., Van Amerongen, J. Eine reproduzierbare Methode zur Begutachtung von Karieserkrankungen. Anwendung bei einem therapeutischen Versuch mit einem fluorhaltigen Zahnpflegemittel.
Brit.Dental J. 95 (1953) 119
Referat im Chem. Zbl. (1954) 6757
- 46) Ziegler, E. Cariesprophylaxe durch Fluorierung der Milch.
Schweiz. Med. Wochenschr. 88 (1953) 723

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht,
Herrn Prof. Dr. Dr. H e u s e r für die
Überlassung des Themas, Herrn Dr. H. F. M.
S c h m i d t für wertvolle Anregungen und
freundliche Unterstützung bei der Abfassung
der Arbeit und Herrn Prof. Dr. I h m für
die Überprüfung des statistischen Teils
herzlich zu danken.

Lebenslauf

Am 25. 1. 1940 wurde ich als Tochter des praktischen Arztes Dr. Heinrich Krüner und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Lademacher, in Kamen (Kreis Unna) geboren.

In Bergkamen absolvierte ich die Grundschule, von 1950 bis 59 besuchte ich in Kamen das Städtische Neusprachliche Gymnasium.

Mein Studium begann ich an der Universität Münster.

Ich immatrikulierte mich in der Rechts- und Staatswissenschaftlichen Fakultät, nach einem Semester wechselte ich und studierte Zahnmedizin. Vom Sommersemester 1960 bis zum Sommersemester 1962 war ich in Marburg immatrikuliert und bestand hier im Winter 1962 das Physikum. In den klinischen Semestern ging ich für ein Jahr nach München, anschließend kehrte ich nach Marburg zurück. Ich beendete mein Studium mit dem Staatsexamen am 9.4.1965.

Von August 1965 bis zum Frühjahr 66 arbeitete ich als Assistentin in einer Praxis. Ab September hatte ich Gelegenheit, mich in der Kieferchirurgischen Abteilung des Rudolf-Virchow-Krankenhauses in Berlin, Leitung Prof. Dr. Dr. Harnisch, fortzubilden. Gegenwärtig bin ich als Assistentin in einer Berliner Praxis tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren und Dozenten

in Münster:

Becher, Caspers, Issel, Kappler,
Knoche, Micheel, Müller-Limroth,
Schütz,

in Marburg:

Braun-Falco, Dimroth, Dölle,
Gedigk, Hennis, Hering, Heuser,
Hornung, Janke, Kottmeyer, Löhr,
Mahr, Mann, Marx, Maurath, Niessing,
Pantke, Petry, Rosemann, Schmid,
Seidel, Siegert, Siess, Solth,
Walcher,

in München:

Ascher, Borchers, Georgii, Grill,
Heiss, Ketterl, Lang, Linzenmeier,
Löblich, Schedel, Schug-Kösters,
Spann, Van Thiel.

